

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-092971  
 (43)Date of publication of application : 05.04.1994

(51)Int.Cl. C07F 7/08  
 C07F 7/12  
 C09K 3/00  
 G03F 7/075  
 // C07B 61/00

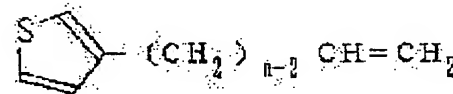
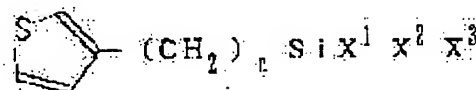
(21)Application number : 04-242352 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
 SHIN ETSU CHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 10.09.1992 (72)Inventor : MINO NORIHISA  
 OGAWA KAZUFUMI  
 KUBOTA TORU  
 ISHIHARA TOSHINOBU  
 ASAKURA KAZUYUKI  
 ENDO MIKIO

## (54) SILICONE COMPOUND CONTAINING 3-THIENYL GROUP AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound useful as a material, etc., for forming an electrically conductive thin film on the substrate surface.

CONSTITUTION: The compound of formula I [X<sup>1</sup> to X<sup>3</sup> are halogen or 1-4C alkoxy; (n) is 6-30], e.g. ω-(3-thienyl)-octyl-trichlorosilane. Furthermore, this compound of formula I is obtained by reacting ω-(3-thienyl)-1-alkene of formula II with a silicon hydride compound of formula III in the presence of a transition metallic catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.08.1996  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 2889768  
 [Date of registration] 19.02.1999  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(11)特許番号

(24)登録日 平成11年(1999)2月19日

**X**

【化1】

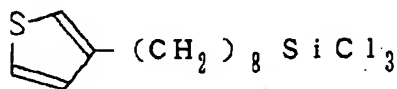


(2)

特許2889768

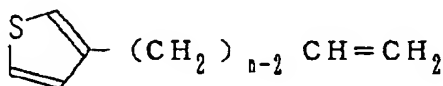
3

4



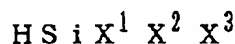
\*【請求項2】 下記式(化3)で示される $\omega$ -(3-チエニル)-1-アルケンと、下記式(化4)で示される水素化ケイ素化合物とを、遷移金属触媒の存在下に反応させる3-チエニル基含有ケイ素化合物の製造方法。

\*【化3】



(ただし、 $n$ は6~30の整数。)

【化4】



(ただし、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ はそれぞれ同一又は異種、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシ基。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、たとえば基体表面に導電性超薄膜を形成する材料として有用な新規物質である3-チエニル基含有ケイ素化合物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、チエニル基含有誘導体は電解重合により導電性を有するポリチエニル基含有誘導体を形成することが知られている。これらはダイオードや電解効果トランジスタ等のエレクトロニクスデバイスに応用されたり、エレクトロクロミック素子、光メモリー素子などのオプトエレクトロニクスデバイスに応用されている。近年の各種デバイスの小型化にともない、導電性材料にも一層の薄膜化が要求されている。チエニル基含有誘導体としては、導電性超薄膜をより容易にかつ強固に形成できる物質の開発が望まれている。

【0003】チエニル基含有誘導体を使用して基体表面に導電性超薄膜を形成する方法には、チエニル基に長鎖有機基を結合させて単量体を合成し、ラングミュアーブロッジェット (Langmuir-Blodgett法、LB法) によって基体表面に単量体単分子膜を形成し、基体表面で重合する方法が考えられる。

20※【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のチエニル基含有誘導体の場合、LB法を用いて単量体単分子膜を形成しようとしても単分子膜は本質的に基体に物理吸着しているだけで、単量体は重合前あるいは重合時に基体表面から簡単に蒸発飛散ないしは物理的接触などにより離脱してしまい、十分な導電性超薄膜を形成出来ないという問題点を有していた。

30

【0005】本発明は上記のような問題点を解決するため、基体表面に導電性単分子膜を形成するにあたり、チエニル基含有誘導体であって、単分子膜を基体表面に容易にしかも強固に吸着させることのできる新規な3-チエニル基含有ケイ素化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

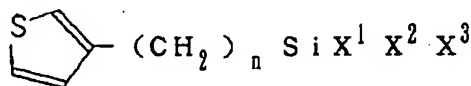
【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明の新規化合物である3-チエニル基含有ケイ素化合物は、下記式(化5)で示されるものである(ただし下記式(化6)で示される $\omega$ -(3-チエニル)-オクチルトリクロロシランを除く。)。

40【0007】

【化5】

※



(ただし、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ はそれぞれ同一又は異種のハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシ基、 $n$ は6~30の整数。)

(3)

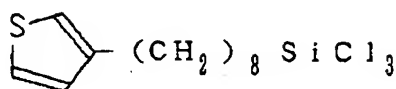
特許2889768

5

6

【0008】

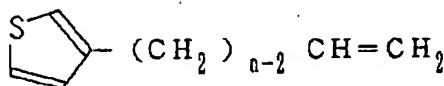
【化6】



\*【0009】次に本発明の3-チエニル基含有ケイ素化合物の製造方法は、下記式(化7)で示される $\omega$ -(3-チエニル)-1-アルケンと、下記式(化8)で示される水素化ケイ素化合物とを、遷移金属触媒の存在下に反応させるものである。

【0010】

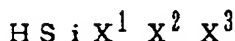
\*【化7】



(ただし、nは6~30の整数。)

【0011】

※ ※【化8】



(ただし、 $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  はそれぞれ同一又は異種、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシ基。)

【0012】アルキル基は直鎖であり、炭素数は6~30である。基体表面での単分子膜の形成に当たり、アルキル基の炭素数が30を超えると分子鎖に絡み合いが生じ易くなる。分子鎖が絡み合うと基体表面で所望の精度の膜形成ができなくなり、好ましくない。炭素数が6未満であると炭素鎖間の相互作用が小さくなって単分子膜を形成しなくなり好ましくない。アルコキシ基の炭素数は1~4である。ハロゲンは塩素でもよく臭素でもよい。

【0013】

【作用】前記した本発明の3-チエニル基含有ケイ素化合物は、 $\text{Si-X}$ 基が基体表面のヒドロキシ基と反応したり、加水分解してシロキサン結合等の共有結合を起こす。これにより、基体表面に強固に化学吸着する。本発明の化合物から得られる単分子膜は、基体表面で化学的に強固に結合しているので蒸発飛散等による離脱がなく、強固に均一膜を形成している。また、単分子状態で基体表面と共有結合するので、膜の厚さはオンGSTROOMレベルないしはナノメートルレベルの超薄膜とすることができる。

【0014】さらに基体表面の3-チエニル基含有ケイ素化合物の3-チエニル基を電解重合すると、導電性超薄膜を形成する。得られた導電性超薄膜は、マイクロエレクトロニクスデバイスあるいはマイクロオプトエレクトロニクスデバイスに应用可能である。

【0015】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。本発明の新規化合物の具体例は、たとえば、 $\omega$ -(3-チエニル)-アルキルトリハロゲノシラン(ただし $\omega$ -(3-チエニル)-オクチルトリクロロ

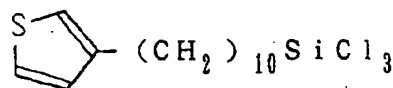
シランを除く。)、 $\text{Si-}[\omega$ -(3-チエニル)-アルキル]-アルコキシジハロゲノシラン、 $\text{Si-}[\omega$ -(3-チエニル)-アルキル]-ジアルコキシハロゲノシラン又は $\text{Si-}[\omega$ -(3-チエニル)-アルキル]-トリアルコキシシランなどである。

【0016】さらに構造式を用いて一例を挙げると例えば次の(化9~12)を示すことができる。

(化9)： $\omega$ -(3-チエニル)-デシルトリクロロシラン

30 【0017】

【化9】

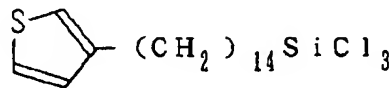


【0018】

(化10)： $\omega$ -(3-チエニル)-テトラデシルトリクロロシラン

40 【0019】

【化10】



【0020】

(化11)： $\text{Si-}[\omega$ -(3-チエニル)-デシル]-トリメトキシシラン

50

(4)

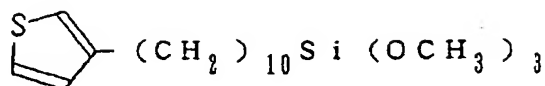
特許2889768

7

8

【0021】

\* \* 【化11】



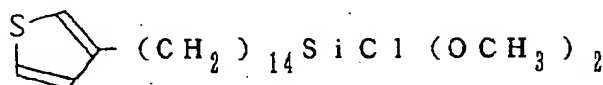
【0022】

※ 【0023】

【化12】: Si-(ω-(3-チエニル)-テトラデシル)-ジメトキシモノクロロシラン

【化12】

※

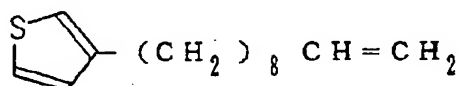


【0024】上記のような化合物は特定の水素化ケイ素化合物とω-(3-チエニル)-1-アルケン化合物とを反応させることで得られる。水素化ケイ素化合物と反応させるω-(3-チエニル)-1-アルケン化合物は、炭素数6~30の直鎖状1-アルケンの末端に3-チエニル基を結合している化合物で、例えば下記【化13~16】に示す化合物などが挙げられる。これらの化合物はエム・クマダ(M.Kumada)等の方法(Org.Syn., Col 1, Vol. 6407(1988))により3-ブロモチオフェンから容易に合成できる。

【化13】: ω-(3-チエニル)-1-デセン

【0025】

【化13】

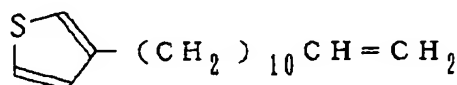


【0026】

【化14】: ω-(3-チエニル)-1-ドデセン

【0027】

【化14】

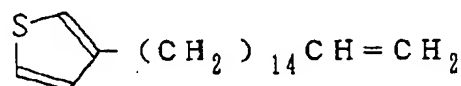


【0028】

【化15】: ω-(3-チエニル)-1-ヘキサデセン

【0029】

【化15】

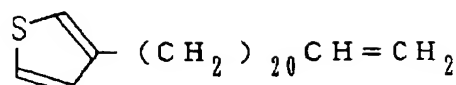


【0030】

【化16】 ω-(3-チエニル)-1-ドコセン

【0031】

【化16】



【0032】ω-(3-チエニル)-1-アルケン化合物と反応させる水素化ケイ素化合物は、モノシランの4個の水素原子の内の3個をハロゲン又はアルコキシ基で置換したモノシラン誘導体化合物である。ハロゲンは、塩素、臭素などである。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等が例示される。

【0033】そのようなモノシラン誘導体化合物としては、たとえば、トリクロロシラン:  $\text{HSiCl}_3$ 、トリブロモシラン:  $\text{HSiBr}_3$ 、トリメトキシシラン:  $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、トリエトキシシラン:  $\text{HSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、ジメトキシクロロシラン:  $\text{HSiCl}(\text{OCH}_3)_2$  などが挙げられる。

【0034】水素化ケイ素化合物とω-(3-チエニル)-1-アルケン化合物との反応には遷移金属触媒が用いられる。具体的には、ヘキサクロロ白金(IV)酸水素:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)白金(II):  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II):  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、またはクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I):  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  等を用いる。これらの遷移金属触媒は単独で用いられてもよく、任意の組み合わせで用いられてもよい。

【0035】反応系中に添加する触媒の量は、上記ω-(3-チエニル)-1-アルケン化合物に対し、10~500ppmが適当である。上記の反応には、反応釜に攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートを備えた反応器を使用するとよい。反応温度は20~150℃とし、水素化ケイ素化合物を反応釜中のω-(3-チエニル)-1-アルケン化合物に滴下に行くとよい。必

20

30

40

50

要に応じ、反応溶媒としてトルエン、キシレン、テトラヒドロフラン (THF) などの非プロトン系溶媒を用いてもよい。

【0036】反応停止後、減圧下に蒸留することにより高純度の $\omega$ -(3-チエニル)-アルキルシラン化合物が得られる。得られた化合物についての確認は、質量スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルなどを用いて測定できる。

【0037】上記のようにして得られた3-チエニル基含有ケイ素化合物 (化学吸着剤) からは、以下の方法で基体表面に単分子膜を形成できる。まず表面に水酸基 (-OH)、カルボキシル基 (-COOH)、アミノ基 (-NH<sub>2</sub>)、イミノ基 (>NH) などの活性水素を有するか付与した基体1 (図3) を準備する。次に、上記の化学吸着剤をヘキサン、クロロホルム、四塩化炭素などの非水系有機溶媒に溶解する。得られた溶液中に前記基体を浸漬して引き上げる。基体表面にはその溶液をスプレーやローラー等で塗布してもよい。これにより、基体表面の前記活性水素と化学吸着剤の官能基 (ハロゲンシリル基またはアルコキシシリル基) とが、脱ハロゲン水素または脱アルコール反応して前記化学吸着剤が基体表面と共有結合する。反応終了後、基体をクロロホルムなどの非水系有機溶媒で洗浄して未反応化学吸着剤を除去する。水洗処理し、常温で放置するかあるいは加熱下で乾燥すると3-チエニル基含有ケイ素化合物の単分子膜2 (図3) が定着する。単分子膜の膜厚は $\omega$ -(3-チエニル)-アルキルシラン化合物のアルキル基の炭素数で調整できる。

【0038】さらに、得られた単分子膜を電解重合すると基体表面に導電性超薄膜が形成できる。たとえば、前記単分子膜表面の一部分に白金3を蒸着し、作用電極とする (図4)。支持電解質としてたとえば無水過塩素酸リチウム (テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボラート、テトラブチルアンモニウムペルクロラートでもよい) の0.05 mol/L濃度のアセトニトリル溶液を調製し、前記アセトニトリル溶液中に前記超薄膜基板1を浸漬し、金電極を対電極とし、NaCl-カロメル電極を参照電極として同様に浸漬した。不活性ガス雰囲気下 (たとえば、ヘリウムガス中) で、電流密度 $\sim 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、1秒当り100 mVの走査速度の条件で重合を行い、基板表面上にポリチエニル誘導体超薄膜4を形成した (図4)。ポリチエニル形成は、フーリエ変換赤外吸収分光分析器によって確認した。

#### 【0039】実施例1

10-(3-チエニル)-1-デセンを合成し、得られた10-(3-チエニル)-1-デセンとトリクロロシランとを反応させて10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランを合成した。

【0040】10-(3-チエニル)-1-デセンは次のようにして合成した。攪拌機、還流冷却器、温度計お

よび滴下ロートを備えた200ミリリットルのガラスフラスコ反応器に4.28 g (0.176 mol) のマグネシウム及びエーテル88ミリリットルを仕込んだ。次いで、その中に10-ブロモ-1-デセン38.6 g

(0.176 mol) を滴下ロートから加え、40~50°Cでマグネシウムと10-ブロモ-1-デセンとを反応させてグリニャール試薬10-ブロモマグネシウム-1-デセンを調製した。

【0041】次に、攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下ロートを備えた500 ml ガラスフラスコ反応器に3-ブロモチオフェン25.6 g (0.157 mol) と、塩化ニッケル・1, 1, 5, 5-テトラフェニル-1, 5-ホスファ-ペンタン [NiCl<sub>2</sub> ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)] を0.078 g (0.145 mmol) とエーテル160 ml とを仕込み、滴下ロートから上記で得られたグリニャール試薬を0~5°Cで滴下し、グリニャール反応で10-(3-チエニル)-1-デセンの粗反応液を得た。この粗反応液に水100 ml を加えて有機層を分離し、その有機層から溶媒を除去後、脱溶媒した有機層を蒸留温度115~117°C、蒸留圧力2 mmHgで蒸留して精製された10-(3-チエニル)-1-デセン23.6 gを得た。

【0042】得られた10-(3-チエニル)-1-デセンから10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランを合成した。攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下ロートを備えた100 ml ガラスフラスコの反応器に10-(3-チエニル)-1-デセン22.2 g (0.100 mol) 及びヘキサクロロ白金(IV)酸水素・6水塩H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oの4%イソプロピルアルコール溶液0.1 gを仕込み、そこに滴下ロートからトリクロロシラン16.3 g (0.120 mol) を60~70°Cにて1時間かけて滴下し、70°Cにて2時間熟成しながら10-(3-チエニル)-1-デセンに対してトリクロロシランを付加し、得られた粗反応液を蒸留温度124~127°C、蒸留圧力0.15 mmHgで蒸留し、精製物22.0 gを得た。収率は61.5%であった。

【0043】得られた化合物の質量スペクトル (MS)、核磁気共鳴スペクトル (NMR)、及び赤外吸収スペクトル (IR) の測定結果を以下に示す。

質量スペクトル (MS) : m/z (帰属)  
356, 358, 360 (分子イオンピーク)  
133, 135, 137 (SiCl<sub>3</sub>)  
98 (M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiCl<sub>3</sub>)  
核磁気共鳴スペクトル (NMR) :  $\delta$  (ppm) (図1参照)

赤外吸収スペクトル (IR) : cm<sup>-1</sup> (図2参照)  
これらの結果から、得られた化合物が、10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランであることが確認された。

#### 【0044】実施例2

(6)

特許2889768

11

以下に、3-チエニル基含有ケイ素化合物を用いた超薄膜及びその製造方法の実施例を図3を用いて説明する。

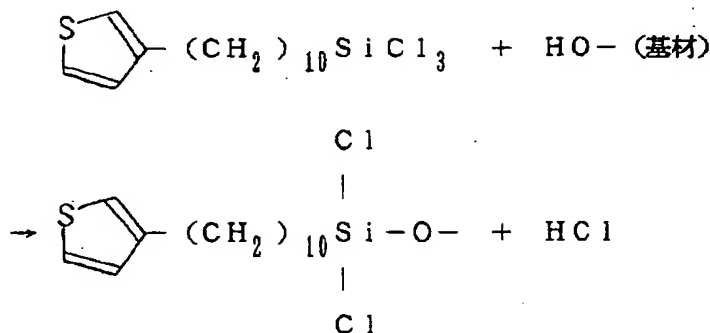
【0045】まず、前記製造方法によって得られた3-チエニル基含有ケイ素化合物、たとえば10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシラン10mgを非水系の溶媒、たとえば80重量%のn-ヘキサデカン(トルエン、キシレン、ヘキサンでもよい)、12重量%の四塩化炭素、8重量%のクロロホルムの混合溶媒100mLに溶かした。超薄膜を形成する基板、たとえば図3に示す石英基板1(金属板、石英板、セラミック基板、プラ\*10

12

\* スチック成形基板でもよい)を有機溶媒洗浄、水洗など施してクリーニングし、乾燥させたのち、前記溶液に浸漬した。浸漬時間は、基板の種類、凹凸など基板表面の状態によって若干異なるが、1時間の浸漬で十分であった。前記基板表面は、水酸基が露出されており、前記10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランのSiCl基と前記水酸基が反応して下記式(化17)に示すように脱塩酸反応が生じる。

【0046】

【化17】

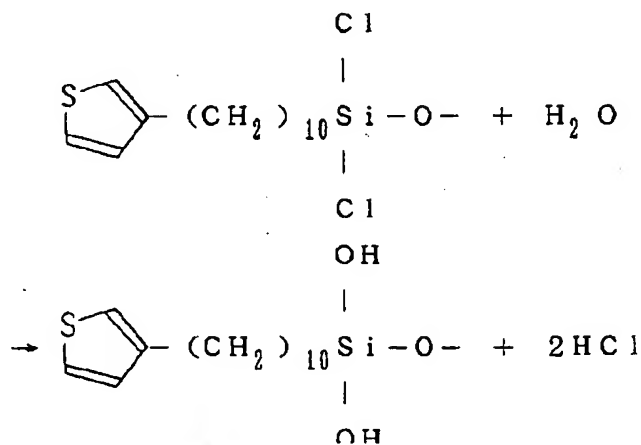


【0047】つぎに、フレオン-113などの非水系溶媒を用いて未反応の前記10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランを洗浄、除去し、その後に水と反応させると、基板全面にわたり、下記(化18)に示すよ※

※ うに残基のクロロシリル基がシラノール基に加水分解される。

【0048】

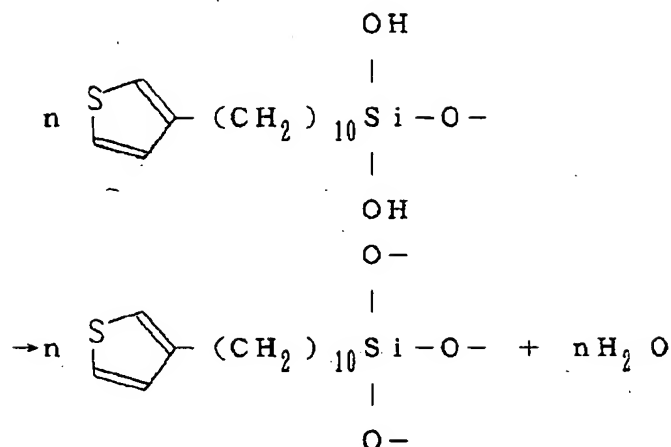
【化18】



【0049】次に乾燥すると、前記シラノール基どうしが脱水架橋してシロキサン結合を生じる。このようにして得られた単分子膜を下記式(化19)に示す。

【0050】

【化19】



【0051】得られた10-(3-チエニル)-デシルシラノール系からなる単分子膜2が基板1表面と化学結合した状態で、約2.5nmの膜厚で形成できた(図3)。また得られた単分子膜は、無水塩化第2鉄のエーテル溶液0.12mol/L濃度300mLに前記10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランからなる超薄膜2の形成した石英基板を浸漬した。ポリチエニルの形成は、フーリエ変換赤外吸収分光分析器によって確認した。

#### 【0052】実施例3

以下に、3-チエニル基含有ケイ素化合物を用いた超薄膜を重合してなるチエニル基含有誘導体超薄膜及びそのポリチエニル基含有誘導体超薄膜の製造方法の実施例を図4を用いて説明する。

【0053】3-チエニル基含有ケイ素化合物を用いた超薄膜の例として前記10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランからなる単分子膜2で説明する。まず、前記超薄膜表面の一部に白金3を蒸着し、作用電極とした。支持電解質として無水過塩素酸リチウム(テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボラート、テトラブチルアンモニウムペルクロラートでもよい)の0.05mol/L濃度のアセトニトリル溶液を調製した。前記アセトニトリル溶液中に前記超薄膜基板1を浸漬し、金電極を対電極とし、NaCl-カロメル電極を参照電極として同様に浸漬した。不活性ガス雰囲気下(たとえば、ヘリウムガス中)で、電流密度~150μA/cm<sup>2</sup>、1秒当たり100mVの走査速度の条件で重合を\*

\*行い、基板表面上にポリチエニル誘導体超薄膜4を形成した。ポリチエニル形成は、フーリエ変換赤外吸収分光分析器によって確認した。

#### 【0054】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明の3-チエニル基含有ケイ素化合物およびその製造方法によれば、たとえばチエニル誘導体単分子膜を基体表面に強固に形成するために有用な物質とすることができる。また、基体表面に対する導電性超薄膜の形成が容易な原料化合物を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例で得られた化合物10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランの核磁気共鳴スペクトルのチャート図。

【図2】 本発明の一実施例で得られた化合物10-(3-チエニル)-デシルトリクロロシランの赤外線吸収スペクトルのチャート図。

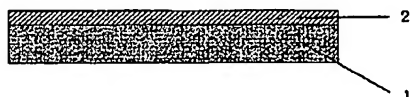
【図3】 本発明の実施例2の単分子膜を模式的に示した概略図。

【図4】 本発明の実施例3のポリチエニル誘導体超薄膜を模式的に示した概略図。

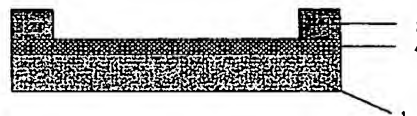
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 単分子膜
- 3 白金電極
- 4 ポリチエニル誘導体超薄膜

【図3】



【図4】

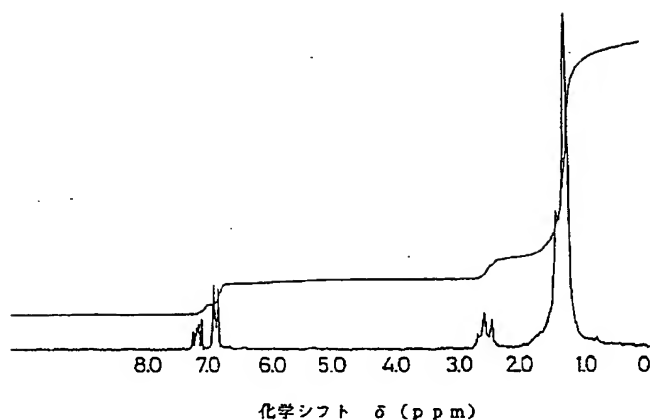




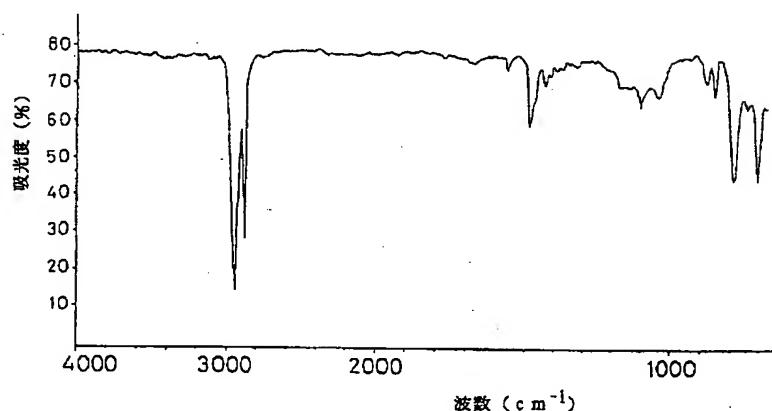
(8)

特許2889768

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 7 B 61/00 識別記号  
3 0 0

F I  
C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 久保田 透  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地  
の1 信越化学工業株式会社 合成技術  
研究所内

(72)発明者 石原 俊信  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地  
の1 信越化学工業株式会社 合成技術  
研究所内

(72)発明者 朝倉 和之  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地  
の1 信越化学工業株式会社 合成技術  
研究所内

(72)発明者 遠藤 幹夫  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地  
の1 信越化学工業株式会社 合成技術  
研究所内

(56)参考文献 特開 平5-87559 (J P, A)  
特開 平2-90679 (J P, A)  
特開 昭62-221103 (J P, A)  
特開 平4-218533 (J P, A)  
特開 平5-97867 (J P, A)  
特開 平3-76714 (J P, A)  
特開 昭60-24446 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>8</sup>, DB名)

C07F 7/08

C07F 7/12

C09K 3/00

G03F 7/075

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)

WPIDS (STN)